

**BEST AVAILABLE COPY**  
**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11) Publication number : 61-109056

(43) Date of publication of application : 27.05.1986

(51) Int.CI.

G03G 5/06  
G03G 5/04

(21) Application number : 59-230982

(71) Applicant : MITSUBISHI CHEM IND LTD

(22) Date of filing : 01.11.1984

(72) Inventor : SUZUKI TETSUYOSHI

MURAYAMA TETSUO

ONO HITOSHI

OTSUKA SHIGENORI

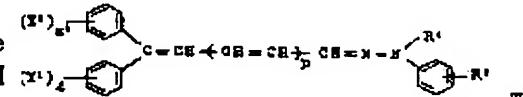
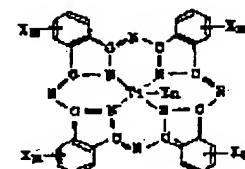
RIN MAMORU

**(54) LAMINATION TYPE ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a high photosensitivity up to a near IR region by laminating a charge transfer layer composed of a hydrazone compd. (HZ) and a binding resin on a charge generating layer contg. a specific titanium phthalocyanine (TiPc) provided on a conductive substrate and the binding resin.

**CONSTITUTION:** The titled body is prepared by laminating the charge transfer layer contg. the HZ compd. and the binding resin on the charge generating layer contg. the binding resin and the PCTi which is shown by formula I (wherein X is a hydrogen atom, a lower alkyl, an alkoxy, and a cyano groups, Y is an oxygen atom or a halogen atom, (n) is 1 or 2, (m) is 0W4) and is provided on the substrate. The binding resin used to the charge generating layer and to the charge transfer layer preferably comprises a vinyl polymer, a polyester and a polycarbonate. The HZ compd. preferably comprises the compd. shown by formula II (wherein R1 is an alkyl, R2 is an alkyl or an aryl group, R3 is a hydrogen atom or an alkyl group) or the compd. shown by formula III (wherein X1, Y1 and R5 are each a hydrogen atom or an lower alkyl group, R4 is a hydrogen atom, a lower alkyl or an aryl group, (m) and (l) are both 2, (p) is 0 or 1). By using the prescribed PCTi compd., the sensitive body having a high spectral sensitivity at a white light and at 750W900nm wavelength range and having less a change of voltage due to a repeating is obtd.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公告

## ⑫ 特許公報 (B2)

平5-55860

⑬ Int. Cl. 5

G 03 G 5/06  
5/04

識別記号

372

序内整理番号

8305-2H  
8305-2H

⑭ 公告 平成5年(1993)8月18日

発明の数 1 (全10頁)

## ⑬ 発明の名称 積層型電子写真感光体

審判 平3-4973

⑭ 特願 昭59-230982

⑬ 公開 昭61-109056

⑭ 出願 昭59(1984)11月1日

⑬ 昭61(1986)5月27日

⑫ 発明者 鈴木 哲身 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑫ 発明者 村山 徹郎 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑫ 発明者 小野 均 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑫ 発明者 大塚 重徳 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑫ 発明者 臨 譲 神奈川県横浜市緑区鶴志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑭ 出願人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

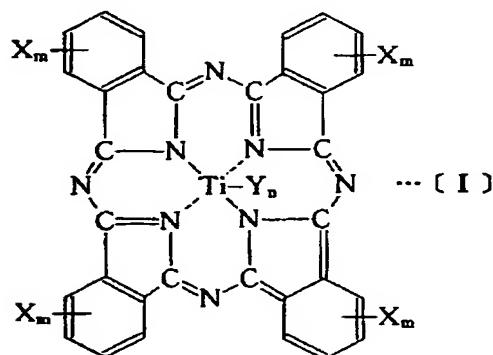
⑭ 代理人 弁理士 長谷川 一 外1名

審判の合議体 審判長 高橋 邦彦 審判官 高橋 武彦 審判官 西川 恵雄

⑬ 参考文献 特開 昭59-49544 (JP, A)

## 【特許請求の範囲】

1 導電性支持体上に、下記一般式 [I]



5

基又は酸素原子を表わし、nは1又は2の整数を表わし、mは0から4の整数を表わす。)

で表わされるチタンフタロシアニン化合物とバインダーポリマーを含む電荷発生層上にヒドラゾン系化合物とバインダーポリマーを含む電荷移動層を積層してなることを特徴とする積層型電子写真感光体。

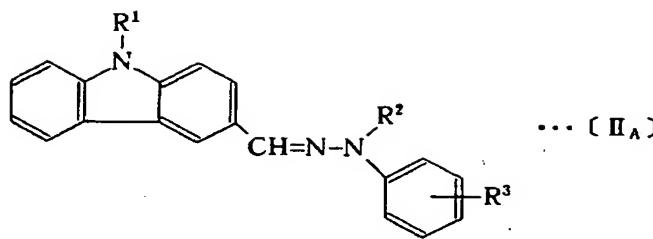
10

2 電荷発生層及び電荷移動層のバインダーポリマーが、ビニル化合物の重合体若しくはその共重合体、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、セルロース系樹脂、ウレタン樹脂、又はエポキシ樹脂であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層型電子写真感光体。

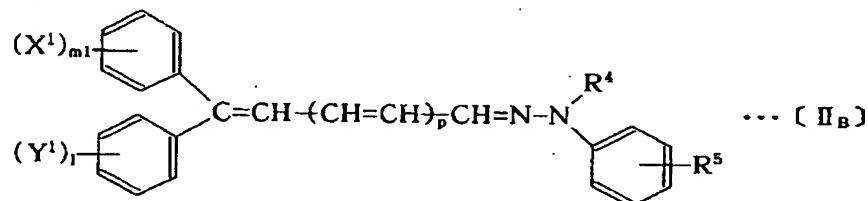
3 ヒドラゾン系化合物が、下記一般式 [II A] 又は [II B] であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層型電子写真感光体。

(上記式中、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、水酸基、ベンジルオキシ基又はハロゲン原子を表わし、Yはハロゲン原子、アルコキシ

(2)



(上記式中、R<sup>1</sup>はアルキル基、置換アルキル基、アラルキル基、アリル基又はアルコキシカルボニルエチル基を表わし、R<sup>2</sup>はアルキル基、アリル基、置換アルキル基、フェニル基、ナフチル



(上記式中、X<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>は水素原子、低級アルキル基、ジアルキルアミノ基、低級アルコキシ基、フェノキシ基又はアリールアルコキシ基を表わし、R<sup>4</sup>は水素原子、低級アルキル基、アリル基、フェニル基又はアラルキル基を表わし、m<sup>1</sup>およびlは1または2の整数を表わし、pは0または1を表わす。)

#### 【発明の詳細な説明】

##### 〈産業上の利用分野〉

本発明は近赤外の波長域に至るまで高い感度を有する積層型電子写真感光体に関する。

##### 〈従来の技術〉

従来、電子写真用感光体の感光層にはセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、等の光導電性物質が広く用いられている。

また、ポリビニルカルバゾールに代表される有機系の光導電性物質を電子写真感光体の感光層に用いる研究が進みその幾つかが実用化されてきた。

有機系の光導電性物質は無機系のものに比し、軽量である。成膜が容易である、感光体の製造が容易である等の利点を有する。

また、近年、従来の白色光のかわりにレーザー光を光源とし、高速化、高画質、ノンインパクト

基、又はアラルキル基を表わし、R<sup>3</sup>は水素原子、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表わす。)

化をメリットとしたレーザービームプリンター等が広く普及するに至り、その要求耐えうる感光体の開発が望まれている。

特にレーザー光の中でも近年進展が著しい半導体レーザーを光源とする方式が種々試みられており、この場合、該光源の波長は800nm前後であることから800nm前後の長波長光に対し高感度な特性を有する感光体が強く望まれている。

この要求を満たす有機系材料としては従来、スクアリツク酸メチル系色素、インドリン系色素、シアニン系色素、ピリリウム系色素、ポリアゾ系色素、フタロシアニン系色素、ナフトキノン系色素等が知られているがスクアリツク酸メチル系色素、インドリン系色素、シアニン系色素、ピリリウム系色素は長波長化が可能であるが実用的安定性(繰返えし特性)に欠け、ポリアゾ系色素は長波長化が難しくかつ製造的に不利であり、また、ナフトキノン系色素は感度的に難があるのが現状である。

フタロシアニン系色素のうち、金属フタロシアニン化合物を用いた感光体は米国特許第3357989号明細書、特開昭49-11136号公報、米国特許4214907号明細書、英国特許第1268422号明細書等から明らかなように感度ピークはその中心金属に

(3)

より変動するが、いずれも700-750nmと比較的長波長側にある。しかし、750nm以上では漸次感度は低下し実用的感度ではない。

また、特開昭59-49544号明細書には、チタニウムオキシフタロシアニン類を基盤上に蒸着して、電荷発生層を作成し更にその上に2, 6-ジメトキシ-9, 10-ジヒドロキシアントラセンを主成分とする電荷移動層を設けた電子写真感光体が記載されているが、同感光体は、残留電位が高く、使用方法にやや制約を受け、かつ蒸着法による膜厚の不均一性から諸電気特性の再現性という点で不利であり、又、感光体の工業的規模での大量生産上制約を受けざるを得ない。一方感光体そのものの問題として露光に使用されるレーザー光の基盤反射が主原因と考えられる干渉縞の発生等が起りその解決方法としていくつかの技術が公知である。

その1つの手段として電荷発生層の膜厚を厚くし、露光したレーザー光を吸収させて基盤からの反射を無くする方法が知られているが、従来の蒸着法では形成できる膜厚に限度があり又コントロールも難しい。

これに比してバインダー分散液を塗布して電荷発生層を作成する方法は任意の厚さで、再現性良く、コントロールも容易であり、蒸着時の高度真空装置も不用であり、加えて加熱による熱分解、熱変性を避けることができるし、蒸着法の如く、蒸着後、種々の方法で蒸着品の結晶化を行なわねばならないといった工業的生産上でのわざらわしさも無いので有利である。

#### 〈発明が解決しようとする問題点〉

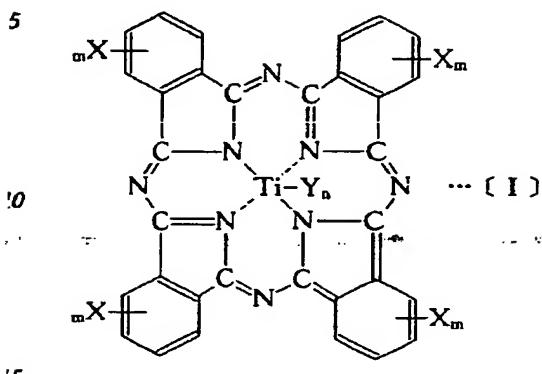
本発明者らは、帯電性良好で残留電位も極めて低く、かつ良好な耐久性を有しながら800nm前後に強い感度を有する感光体を提供する有機系の光導電性物質について鋭意検討を重ねた。

#### 〈問題点を解決するための手段〉

電荷発生物質としてチタニウムフタロシアニン類を使用し、バインダー分散液を塗布して電荷発生層を形成し、更にこの電荷発生層上に積層する電荷移動層中の電荷移動物質として、公知の種々のもののうち、ヒドラゾン系化合物を使用することによって所期の目的を達成して本発明に到達し

た。

即ち、本発明の要旨は導電性支持体上に、下記一般式〔I〕



(上記式中、Xは水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、アリルオキシ基、ニトロ基、シアノ基、水酸基、ベンジル基オキシ基又はハロゲン原子を表わし、Yはハロゲン原子、アルコキシ基、又は酸素原子を表わし、nは1又は2までの整数を表わし、mは0から4の整数を表わす。)で表わされるチタンフタロシアニン化合物とバインダーポリマーを含む電荷発生層上にヒドラゾン系化合物のバインダーポリマーを含む電荷移動層を積層してなることを特徴とする電子写真感光体に存する。

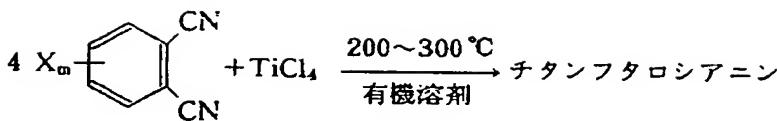
以下本発明を詳細に説明するに本発明の電子写真用感光体の感光層に含まれるチタンフタロシアニン類は前記一般式〔I〕で示される。

一般式〔I〕においてXは水素原子、メチル基、エチル基等の低級アルキル基；メトキシ基；エトキシ基等の低級アルコキシ基；アリルオキシ基；ニトロ基；シアノ基；水酸基；ベンジルオキシ基；又は臭素原子、塩素原子等のハロゲン原子を表わす。Yは塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；又は酸素原子を表わす。

特に、Xが水素原子又はメチル基で、Yが酸素原子のものが好ましい。

チタンフタロシアニン類は、下記に示すような公知の反応式に従つて合成できる。

(4)



有機溶剤としては、キノリン、 $\alpha$ -クロロナフタレン、 $\beta$ -クロロナフタレン、 $\alpha$ -メチルナフタレン、メトキシナフタレン、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルエタン、エチレングリコール、ジアルキルエーテル、高級脂肪族アミン等の反応に不活性な高沸点有機溶剤が望ましく、反応温度は通常 $200^\circ \sim 300^\circ\text{C}$ が望ましい。また、場合によつては無溶媒でも $160^\circ\text{C}$ 以上に加熱すると反応は進行する。

上記反応式に従えば、得られるチタンフタロシアニン化合物は、 $P_c\text{TiCl}_2$ （但し、 $P_c$ はフタロシアニン残基を表わす。）の形であるが、通常、加水分解により $P_c\text{TiO}$ が1部形成し、それらの混合物として得られる。アンモニア水処理（ $100^\circ\text{C}$ ）等により、完全に加水分解させることもできる（特開昭59-166959号明細書参照）。

なお原料のフタロニトリル類としては公知の如く、O-ジカルボン酸類、フタル酸無水物類、フタルイミド類、フタル酸ジアミド類等も原料として使用できる。

上述のようにして得られたチタンフタロシアニン化合物の精製は、一般の有機顔料と同様に昇華精製、再結晶精製、有機溶剤処理、高沸点有機溶剤による熱懸濁精製、硫酸溶解後の再沈殿法、アルカリ洗浄法等公知の方法に従つて行なうことができる。かかる精製は、単に不純物除去にとどまらず、 $P_c\text{TiCl}_2$ の加水分解も意図しており、これらの手法により得られるフタロシアニン化合物の電気特性は著しく変化するので、精製したフタロシアニンを使用するのが好ましい。

有機溶剤処理、熱懸濁精製に用いられる有機溶剤としてはキシレン、ナフタレン、トルエン、モノクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、O-ジ

クロロベンゼン、クロロホルム、テトラクロロエタン、アセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の他に前述した反応に用いた有機溶剤類、水、メタノール、エタノール、プロパン、ブタノール、ピリジン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等の有機溶剤が使用可能であるが、特に熱懸濁精製には高沸点有機溶剤が望ましい。

次に、バインダーポリマーとしてはステレン、酢酸ビニル、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸ベンジルエステル、メタクリル酸エステル等のビニル化合物の重合体又はその共重合体；ポリエステル；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリビニルブチラール；エノキシ樹脂；セルロースエステル、セルロースエーテル等のセルロース系樹脂；ウレタン樹脂；エポキシ樹脂等が挙げられ、バインダーポリマーの使用量は、通常、チタンフタロシアニン化合物に対し、 $0.1 \sim 5$ 重量倍の範囲である。

また、チタンフタロシアニン化合物は、バインダー中に $1 \mu\text{m}$ 以下の微粒子状態で存在させるのが望ましい。

次いで、電荷移動層中の主要成分としてヒドラン系化合物を用いる。ヒドラン系化合物の例としては、下記一般式 [II A]、[II B] で表わされ、特に一般式 [II A] 中 $R^1$ がメチル基、エチル基、 $R^2$ がメチル基、フェニル基、 $R^3$ は水素原子、一般式 [II B] 中 $X^1$ および $Y^1$ はメトキシ基、 $R^4$ はメチル基、フェニル基、 $R^5$ は水素原子、 $m^1$ および $1$ 、 $p$ は $0$ のものが好ましい。

具体的には、例えば、下記表1及び表2に示されるようなものが挙げられる。

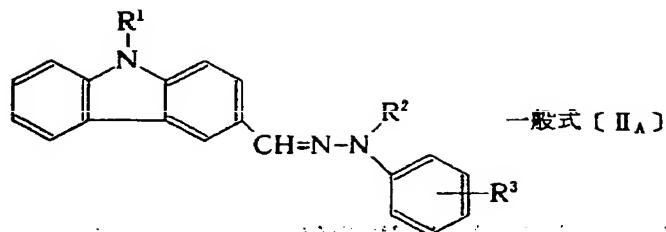
(5)

9

10

表

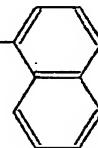
1



(上記式中で、R<sup>1</sup>はメチル基、エチル基、ブチル基等のアルキル基、置換アルキル基、ベンジル基等のアラルキル基、アリル基又はメトキシカルボニルエチル基、エトキシカルボニルエチル基、ブトキシカルボニルエチル基等のアルコキシカルボニルエチル基を表わし、R<sup>2</sup>はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、アリル基、置換アルキル基、フェニル基、ナフチル基又はベンジル基等のアラルキル基を表わし、R<sup>3</sup>は水素原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、又は塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子を表わす。

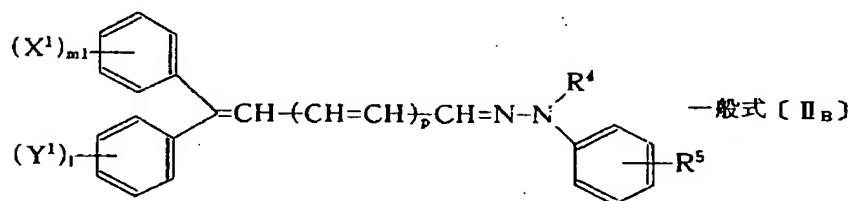
化合物No	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
13	-CH <sub>3</sub>		-H
14	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-H
15	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (a)	-CH <sub>3</sub>	-H
16	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	-H
17	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>

(6)

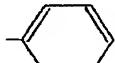
化合物No	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
18	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		-H

表

2



(上記式中で、X<sup>1</sup>、Y<sup>1</sup>およびR<sup>5</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の低級アルキル基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の低級アルコキシ基、フェノキシ基又はベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のアリールアルコキシ基を表わし、R<sup>4</sup>は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の低級アルキル基、アリル基、フェニル基又はベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基を表わし、m<sup>1</sup>および1は1または2の整数を表わし、pは0または1を表わす。)

化合物No	X <sup>1</sup>	m <sup>1</sup>	Y <sup>1</sup>	1	p	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>
19	-OCH <sub>3</sub>	1	-OCH <sub>3</sub>	1	0		-H
20	-CH <sub>3</sub>	1	-CH <sub>3</sub>	1	0	-CH <sub>3</sub>	-H
21	-OCH <sub>3</sub>	1	-OCH <sub>3</sub>	1	1		-H

電荷発生層は、例えば、前記一般式 [ I ] で表わされるチタンフタロシアニン化合物を適当な溶媒中に単独又はバインダーポリマー中に溶解又は分散させて得られる塗布液を導電性支持体上に塗布、乾燥することにより得られる。

通常、電荷発生層は0.1~1μの膜厚となるよう塗布する。

塗布液調液用の溶媒としては、ブチルアミン、エチレンジアミン等の塩基性溶媒；テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジ

(7)

オキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；N, N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類；酢酸エチル、蟻酸メチル、メチルセロソルブアセテート等のエステル類；ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類が挙げられる。これらの溶剤は単独または2種類以上を混合して用いることができる。バインダーポリマーを用いるときは、ポリマーを溶解するものであることが望ましい。

上記電荷発生層を塗布する導電性支持体としては、周知の電子写真感光体に採用されているものがいずれも使用できる。具体的には例えばアルミニウム、銅等の金属ドラム、シートあるいはこれらの金属箔のラミネート物、蒸着物が挙げられる。更に、金属粉末、カーボンプラツク、ヨウ化銅、高分子電解質等の導電性物質を適当なバインダーとともに塗布して導電処理したプラスチックフィルム、プラスチックドラム、紙、紙管等が挙げられる。また、金属粉末、カーボンプラツク、炭素繊維等の導電性物質を含有し、導電性となつたプラスチックのシートやドラムが挙げられる。

電荷移動層は前記電荷発生層上に積層して形成される。逆に導電性支持体上に電荷移動層を形成し、その上に電荷発生層を積層してもよいが、通常は電荷発生層の膜厚が薄いため、摩耗や汚れから電荷発生層を保護するために前者のタイプが多く用いられる。

電荷移動層は電荷発生層で発生した電荷キャリヤーを移動させる層であり、上記したヒドラン系化合物である電荷キャリヤー移動媒体を含有する。電荷キャリヤー移動媒体はバインダーポリマーに対し普通0.2~1.5重量倍、好ましくは0.3~1.2重量倍使用される。

バインダーポリマーとしては、電荷発生層に用いられるのと同様のポリマーが使用され、前記電荷キャリヤー移動媒体と共に溶媒に溶解して塗布液を調製し、塗布、乾燥して電荷移動層を形成させる。電荷移動層の膜厚は5~50μmであり、好ましくは10~30μmである。

勿論、本発明の電子写真用感光体の感光層は周知の増感剤を含んでもよい。好適な増感剤としては有機光導電性物質と電荷移動錯体を形成するルイス酸や染料色素が挙げられる。ルイス酸としては、例えばクロラニル、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノン、2-メチルアントラキノン、1-ニトロアントラキノン、1-クロロ-5-ニトロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、フェナントレンキノンのようなキノン類、4-ニトロベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、9-ベンゾイルアントラゼン、インダジジオン、3, 5-ジニトロベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラニトロベンゾフェノン等のケトン類、無水フタル酸、4-クロロナフタル酸無水物等の酸無水物、テトラシアノエチレン、テレフタラルマロノニトリル、4-ニトロベンザルマロノニトリル、4-(p-ニトロベンゾイルオキシ)ベンザルマロノニトリル等のシアノ化合物；3-ベンザルフタリド、3-(α-シアノ-p-ニトロベンザル)フタリド、3-(α-シアノ-p-ニトロベンザル)-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド等のフタリド類等の電子吸引性化合物があげられる。染料としては、例えばメチルバイオレット、ブリリアントグリーン、クリスタルバイオレット等のトリフェニルメタン染料、メチレンブルーなどのチアジン染料、キニザリン等のキノン染料およびシアニン染料やピリリウム塩、チアピリウム塩、ベンゾピリリウム塩等が挙げられる。

更に、本発明電子写真用感光体の感光層は成膜性、可撓性、機械的強度を向上させるために周知の可塑剤を含有していてもよい。可塑剤としては、フタル酸エステル、りん酸エステル、エポキシ化合物、塩素化パラフィン、塩素化脂肪族エステル、メチルナフタリンなどの芳香族化合物などが挙げられる。また、必要に応じ接着層、中間層、透明絶縁層を有していてもよいことはいうまでもない。

#### 〈発明の効果〉

本発明のフタロシアニン化合物を用いた感光体は、白色光感度も極めて高く、繰返しによる電位変動も少なく、かつ750~900nmの範囲での分光感度が著しく高い。

従つて、昨今開発の進展が著しい半導体レーザ

(8)

一光を光源としたレーザープリンターの感光体に好適である。

〈実施例〉

以下、実施例によりこれら材料を用いた感光体の作成方法および電気特性について更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、参考例と実施例中〔部〕とあるは〔重量部〕を示す。

製造例 1

フタロジニトリル4.6部を $\alpha$ -クロロナフタレン部25部中に仕込み、120°Cで溶解させた。その後、 $TiCl_4$ 1.7 gを滴下し150°Cで30分間攪拌を続けた。その後、反応温度を徐々に昇温し、220°Cで2時間加熱攪拌を続けた。

終了後、放冷し、反応系の温度が100°Cに下った時点で熱沪過し、次いでメタノール熱懸濁、熱水煮沸懸濁、N-メチルピロリドンにより120°C

で1時間熱懸濁を行ない、次いで熱沪過し、メタノールで熱懸濁し、沪過した後、減圧で乾燥することにより青色粉末（化合物No. 1）2部を得た。

化合物No. 1の元素分析値は以下のとおりであつた。

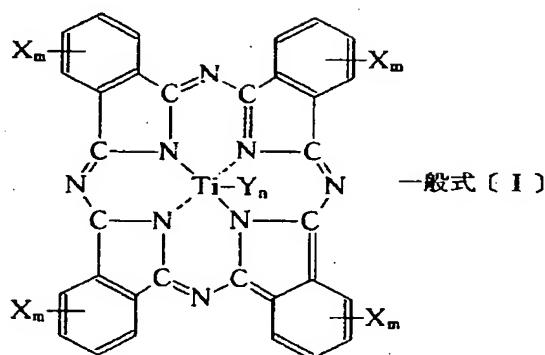
		C%	H%	N%	Cl%
計算 値	$P_cTiCl_2$ $P_cTiO$	60.87 66.68	2.56 2.78	17.75 19.45	11.23 —
実測値		66.85	9.01	19.53	0.49

元素分析値の結果から、製造例 1 で得られたチタンフタロシアニン化合物は、 $P_cTiCl_2$ と $P_cTiO$ の混合物であり、そのほとんどが $P_cTiO$ であることがわかる。

製造例 1 に準じて表 1 に示した化合物No. 2～12 のチタンフタロシアニン類を合成した。

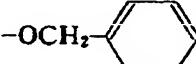
表

3



化合物No.	X	m	Y	n	備考
2	-H	0	0	1	元素分析値 Cl含有量 0.5%
3	-H	0	0	1	元素分析値 Cl含有量 5%
4	-H	0	$OC_2H_5$	2	
5	$-CH_3$	1	0	1	
6	$-OH$	1	0	1	
7	$3-NO_2$	1	0	1	
8	$4-NO_2$	1	0	1	

(9)

化合物No	X	m	Y	n	備考
9	-OCH <sub>3</sub>	4	Cl	2	
10	Cl	4	0	1	
11	-OCH <sub>2</sub> - 	4	0	1	
12	-CN	1	0	1	元素分析値 Br含有量 0.3%

## 実施例 1

前記化合物No. 1 のチタンフタロシアニン化合物0.4部を4-メトキシ-4-メチルペンタノン-2 30部と共にサンドグラインダーにより分散させ、これにポリビニルブチラール0.2部を添加した。得られたこのチタンフタロシアニン化合物の分散液を厚さ100  $\mu$ mのポリエステルフィルムに蒸着したアルミニウム蒸着層の上にフィルムアブリケーターで乾燥膜厚が0.3 g/m<sup>2</sup>となる様塗布した後乾燥した。この様にして得られた電荷発生層上に表2に示した化合物No. 19のヒドラゾン化合物90部およびメタクリル樹脂(三菱レイヨン社製、商標ダイヤナールBR-85) 100部をトルエン550部に溶解した溶液を乾燥膜厚が13  $\mu$ mになるように塗布し、電荷移動層を形成した。このようにして2層からなる感光層を有する電子写真感光体が得られた。

これらの感光体の感度として半減露光量( $E_{1/2}$ )の値を表1に示した。

半減露光量は、前記感光体を静電複写紙試験装置(川口電機製作所製モデルSP-428)により測定した。まず暗所で-5.5KVのコロナ放電により帯電させ、次いで照度51luxの白色光で露光し、表面電位の半分に減衰する為に必要な露光量 $E_{1/2}$ (luv-sec)を求めた。

また分光感度は分光フィルターにより分光された0.4  $\mu$ W/cm<sup>2</sup>の光を照射し、半減露光エネルギー感度( $\mu$ J/cm<sup>2</sup>)を求めた。

また繰返し特性の評価は-5.5KVで帯電させ、200luxの光を2秒照射する。この操作を2.4秒/cycleの繰返しで反覆した後、帯電圧、残留電圧、感度の劣化を測定した。それらの結果を下記表に示した。

初期帯電圧	白色光感度	残留電位	分光感度極大波長	極大感度
V	$E_{1/2}$ (lux · sec)	V	nm	$\mu$ J/cm <sup>2</sup>
-535	0.97	-15	800	0.4

## 繰返し特性

	帯電圧(V)	残留電圧(V)	感度(lux · sec)
初期	-520	-17	1.0
2000回数	-510	-20	1.05

本電機特性は、いずれも良好であり、特に、残留電位値が小さく、良好な感光体であることがわかる。

## 実施例 2

前記化合物No. 1 に示すチタンフタロシアニン化合物を用いて実施例1と全く同様にして電荷発生層を作成した。こうして得た電荷発生層上に、表1に示した化合物No. 16のヒドラゾン化合物90部お

(10)

よりポリカーボネート（三菱化成社製商品名、ノバレツクス7030A）100部をテトラヒドロフラン600部に溶解した溶液を乾燥膜厚が $13\mu\text{m}$ になる様に塗布し、電荷移動層を形成した。

この様にして得られた電子写真感光体の初期特性、繰返し特性の測定を実施例1と同様にして行なつた。その結果を下記表に示した。

初期帯電圧	白色光感度	残留電位	分光感度極大波長	極大感度
V	E1/2(lux・sec)	V	nm	$\mu\text{J}/\text{cm}^2$
-550	0.8	-10	800	0.35

くり返し特性

	帯電圧(V)	残留電圧(V)	感度(lux・sec)
初期	-550	-15	0.8
10000回数	-560	-22	0.95

本電気諸特性も極めて良好であり、特に、残留電位値が極めて小さく、また繰返しによる安定性も良好である。

実施例 3～13

実施例1および2に準じて下記表4にて示される材料からなる感光体を作成して実施例1と同様にして諸電気特性を測定した。

そして諸電気特性を測定した。

表 4

実施例	チタニウムフタロシアニン化合物	ヒドロゾン化合物	帯電圧(V)	感度(lux・sec)
3	化合物No.2	化合物No.13	-523	1.2
4	化合物No.3	化合物No.16	-498	1.8
5	化合物No.5	化合物No.18	-513	0.8
6	化合物No.9	化合物No.15	-506	0.9

実施例	チタニウムフタロシアニン化合物	ヒドロゾン化合物	帯電圧(V)	感度(lux・sec)
0	7 化合物No.4	化合物No.16	-479	0.8
	8 化合物No.7	化合物No.14	-556	0.9
	9 化合物No.9	化合物No.21	-581	0.8
5	10 化合物No.10	化合物No.20	-525	0.9
	11 化合物No.1	化合物No.17	-563	0.8
	12 化合物No.12	化合物No.19	-498	0.9
36	13 化合物No.6	化合物No.13	-486	1.0
35				

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.  
As rescanning these documents will not correct the image  
problems checked, please do not report these problems to  
the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**